

PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 C07C 19/08, 17/18, 17/21, 17/25, 21/18, B01J 23/26, 27/125		A1	(11) 国際公開番号 WO97/24307 (43) 国際公開日 1997年7月10日(10.07.97)
(21) 国際出願番号 PCT/JP96/02942			
(22) 国際出願日 1996年10月8日(08.10.96)			
(30) 優先権データ 特願平7/354118 1995年12月29日(29.12.95)	JP		(81) 指定国 AM, AT, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IS, KE, KG, KR, KZ, LK, LR, LT, LU, LV, MD, MG, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TT, UA, US, UZ, VN, ARIPO特許 (KE, LS, MW, SD, SZ, UG), 歐州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類 国際調査報告書
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ダイキン工業株式会社(DAIKIN INDUSTRIES LTD.)[JP/JP] 〒530 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka, (JP) (72) 発明者: および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 中田龍夫(NAKADA, Tatsuo)[JP/JP] 青山博一(AOYAMA, Hirokazu)[JP/JP] 山本明典(YAMAMOTO, Akinori)[JP/JP] 〒566 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka, (JP) (74) 代理人 弁理士 逢坂 宏(OSAKA, Hiromu) 〒190 東京都立川市柴崎町2丁目4番11号 ファインビル Tokyo, (JP)			
(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING 1,1,1,3,3-PENTAFLUOROPROPANE (54) 発明の名称 1,1,1,3,3-ペンタフルオロプロパンの製造方法			
(57) Abstract A process for producing 1,1,1,3,3-pentafluoropropane which involves the first step of reacting in a gas phase 1,1,1,3,3-pentachloropropane with hydrogen fluoride to thereby give 1,1,1-trifluoro-3-chloro-2-propene; and the second step of reacting in a gas phase the above 1,1,1-trifluoro-3-chloro-2-propene with hydrogen fluoride to thereby give 1,1,1,3,3-pentafluoropropane; wherein the 1,1,1-trifluoro-3-chloro-2-propene obtained in the first step is fed into the second step after eliminating hydrogen chloride formed as the by-product therefrom. Thus an economical and novel process for producing 1,1,1,3,3-pentafluoropropane can be provided in a high yield or at a good selectivity.			

(57) 要約

気相で1, 1, 1, 3, 3-ペンタクロロプロパンをフッ化水素と反応させて1, 1, 1-トリフルオロー-3-クロロー-2-プロパンを得る

第1工程と、次いで、気相で前記1, 1, 1-トリフルオロー-3-クロロー-2-プロパンをフッ化水素と反応させて1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンを得る第2工程と

を有し、前記第1工程で得られた1, 1, 1-トリフルオロー-3-クロロー-2-プロパンを副生塩化水素の除去後に前記第2工程へ供給する、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンの製造方法。

経済的で新規な1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンの製造方法を収率又は選択率よく提供することができる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	ES	エストニア	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AM	アルメニア	EE	スペイン	LS	レソト	SD	スードアン
AT	オーストリア	FR	フランス	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
AU	オーストラリア	GA	ガボン	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
AZ	アゼルバイジャン	GB	イギリス	LV	リトヴィア	SI	スロヴェニア
BB	バルバドス	GE	グルジア	MC	モナコ	SK	スロバキア共和国
BE	ベルギー	GH	ガーナ	MD	モルドバ	SN	セネガル
BF	ブルガーナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	SZ	スウェーデン
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラ	TG	チャード
BI	ベナン	HU	ハンガリー	ML	ミャンマー	TG	トーゴ
BRY	ブラジル	IE	アイルランド	MN	モンゴル	TJ	タジキスタン
BY	ベラルーシ	IS	アイスランド	MR	モーリタニア	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	IT	イタリー	MW	マラウイ	TR	トルコ
CF	中央アフリカ共和国	JP	日本	MX	メキシコ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴー	KE	ケニア	NE	ニジェール	UA	ウクライナ
CH	イス	KG	キルギスタン	NL	オランダ	UG	ウガンダ
CI	コート・ジボアール	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NO	ノルウェー	US	米国
CM	カメルーン	KR	大韓民国	NZ	ニュージーランド	UZ	ウズベキスタン共和国
CN	中国	KZ	カザフスタン	PL	ポーランド	VN	ヴィエトナム
CZ	チェコ共和国	LI	リヒテンシュタイン	PT	ポルトガル	YU	ユーゴスラビア
DE	ドイツ	LK	スリランカ	RO	ルーマニア		
DK	デンマーク						

## 明細書

## 1, 1, 1, 3, 8-ペントフルオロプロパンの製造方法

5 産業上の利用分野

本発明は、オゾン層を破壊することなく、HFC発泡剤、冷媒、噴射剤として産業上重要な1, 1, 1, 3, 8-ペントフルオロプロパンの製造方法に関するものである。

従来の技術

10 1, 1, 1, 3, 8-ペントフルオロプロパンは、上記した優れた性能からその製造方法の確立が急がれている。

1, 1, 1, 3, 8-ペントフルオロプロパンの製造方法としては、四塩化炭素と塩化ビニリデンとの付加反応によって得られた1, 1, 1, 3, 8-ヘキサクロロプロパンをフッ素化して、1, 1, 1, 3,

15 8-ペントフルオロ-3-クロロプロパンを得、さらにこれを水素還元することにより、1, 1, 1, 3, 3-ペントフルオロプロパンを得る方法 (WO 95/04022) や、1, 1, 1, 3, 8-ペントフルオロ-2, 3-ジクロロプロパン又は1, 1, 1, 3, 8-ペントフルオロ-2, 2, 3-トリクロロプロパンを水素還元して1, 1, 1, 3, 20 3-ペントフルオロプロパンを得る方法 (EP 061174) が知られている。

しかし、これらの公知のいずれの方法も、塩化物をフッ素化して前駆体を得るフッ素化工程、得られた化合物を水素還元する還元工程、という2つの工程が必要となり、工業的には工程が長いため、経済性にも劣るという問題がある。

### 発明の目的

本発明の目的は、上記した従来技術の如き欠点がなく、経済的で新規な1, 1, 1, 3, 3-ペントフルオロプロパンの製造方法を収率又は選択率よく提供することにある。

### 5 発明の構成

本発明者は、上記問題を解決すべく1, 1, 1, 3, 3-ペントフルオロプロパンの製造方法について鋭意検討した結果、出発原料としてペントクロロプロパンを用い、これにフッ化水素を気相で反応させた場合、反応中間体である1, 1, 1-トリフルオロー-3-クロロー-2-プロペンと1, 1, 1, 3-テトラフルオロー-2-プロペンとの平衡が存在することに着目し、1, 1, 1, 3, 3-ペントクロロプロパンを気相でフッ素化するに際して、1, 1, 1-トリフルオロー-3-クロロー-2-プロペンを得、副生した塩化水素を取り除いた後にさらにフッ素化すると、1, 1, 1, 3, 3-ペントフルオロプロパンが効率よく生成することを見出した。この結果、1, 1, 1, 3, 3-ペントクロロプロパンから、フッ素化工程のみで1, 1, 1, 3, 3-ペントフルオロプロパンを収率よく製造できる、経済性に優れた製造方法を見出し、本発明を完成させるに至った。

即ち、本発明は、

20 気相で1, 1, 1, 3, 3-ペントクロロプロパンをフッ化水素と反応させて主として1, 1, 1-トリフルオロー-3-クロロー-2-プロペンを含む混合物を得る第1工程と、

前記第1工程で得られた主として1, 1, 1-トリフルオロー-3-クロロー-2-プロペンを含む混合物から副生塩化水素を除去した後に気相でフッ化水素と反応させて1, 1, 1, 3, 3-ペントフルオロプロパ

ンを得る第2工程とを有する、1, 1, 1, 3, 3-ベンタフルオロプロパンの製造方法に係るものである。

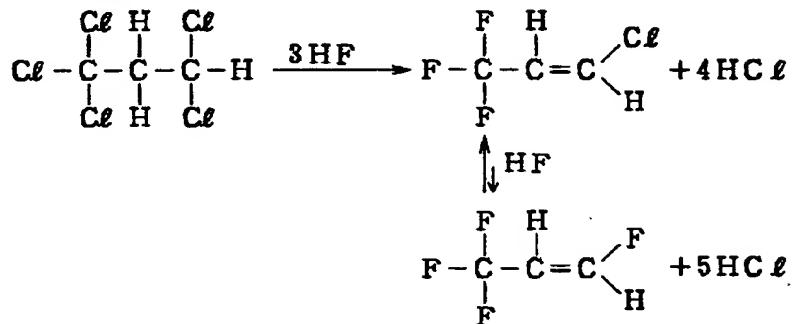
本発明の製造方法では、反応を下記の2段階で行う。

【化1】

5

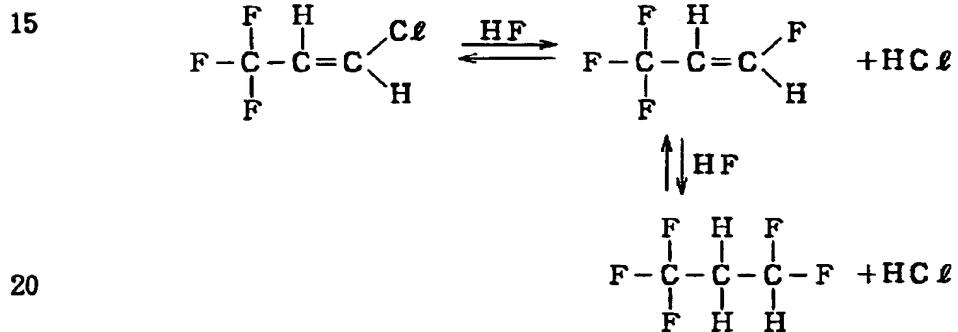
第1段階(第1工程) :

10



第2段階(第2工程) :

20



1, 1, 1, 3, 3-ペンタクロロプロパンをフッ化水素により気相フッ素化する第1段階（第1工程）では、1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンと1, 1, 1, 3-テトラフルオロ-2-プロペンとの平衡が存在し、副生するHC1によって1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペン側に大きく傾いているため、過剰量のフッ化水素を用いても、主生成物は1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンであり、中間体である1, 1, 1, 3-テトラフルオロプロパンはもとより目的物である1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンはわずかしか得られない。

しかし、本発明においては、主として1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンを含む上記反応生成物を更に、第2段階（第2工程）で、フッ化水素により気相フッ素化する際、上記の副生塩化水素を除去して反応させているので、目的とする1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンを高収率、高選択率で得ることができる。なお、上記第1段階で生成する1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンは、トリフルオロプロビル基を有機化合物に導入するための医薬中間体として有用である。

#### 発明の実施の形態

本発明の製造方法を更に詳細に説明する。

上記した第1段階においては、1, 1, 1, 3, 3-ペンタクロロプロパンとフッ化水素を、フッ素化触媒を充填した第一反応器に導入し、反応させる。これらの割合としては、フッ化水素が3倍モル以上であれば反応は進行するが、反応器の効率を落とさない程度に、過剰に用いることは問題なく、しかも反応を完結させるために好ましい。フッ化水素の過剰量が少ない場合、塩素が多く残った化合物が残存するので、通常

は5から20倍モルに設定される。

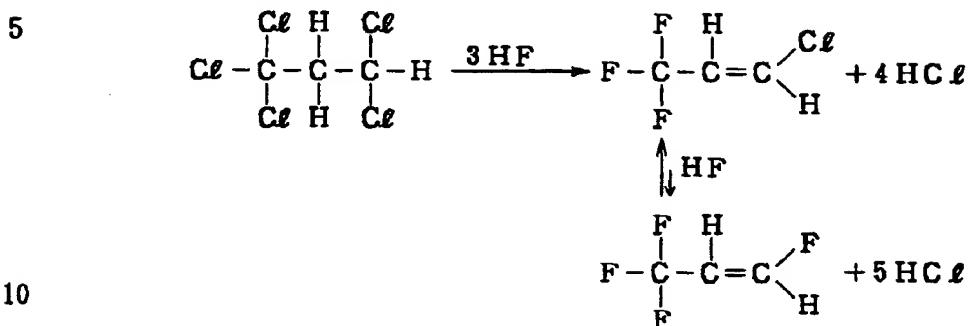
そして、上記した第1段階（第1工程）と第2段階（第2工程）とを実施した後、第2段階で得られた前記1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンを主体とする混合ガス中に含まれる1, 1, 1, 3-テトラフルオロ-2-プロペン及び1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンを1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンの分離後に前記第2工程にリサイクルすること（第3工程）を更に実施する。

1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンと1, 1, 1, 3-テトラフルオロ-2-プロペンとの間にはやはり平衡が存在するので、効率良く1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンを得るために、上記第3工程が必要である。

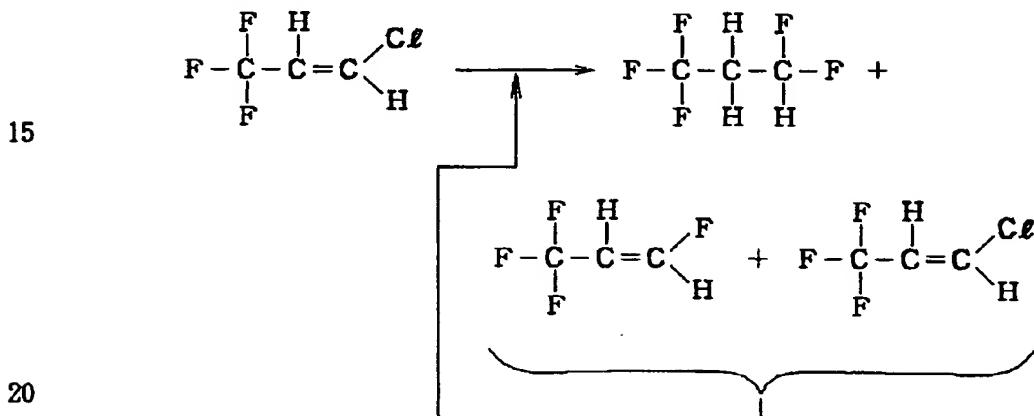
これらの各工程を反応式で示すと、次の通りである。

【化2】

第1段階(第1工程) :



第2段階(第2工程) :



実際には、上記第2段階で生成した生成ガス中には、1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロパン、1, 1, 1, 3-テトラフルオロ-2-プロパン、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン、

塩化水素、及び過剰に用いられたフッ化水素が存在するが、これらの混合物から目的物である 1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン及び塩化水素を除いた後に、第二反応器に導入することが望ましい。

上記した塩化水素は、他の生成物より低沸点であるので、容易に蒸留  
5 で取り除くことができる。しかし、他の方法で取り除くことも可能である。例えば、生成ガスを水洗して塩化水素を取り除くこともできるが、フッ化水素も同時に除去されるため、これを回収する必要がある。

第二反応器に導入される、1, 1, 1-トリフルオロー-3-クロロー-  
10 2-プロペン及び 1, 1, 1, 3-テトラフルオロプロパンの混合物と、  
フッ化水素との割合は、フッ化水素を過剰にする方が好ましい。これは、  
1, 1, 1, 3-テトラフルオロー-2-プロペンと 1, 1, 1, 3, 3-  
15 ペンタフルオロプロパンとの平衡を目的物側に傾けるためである。

この場合、第一反応器で過剰に用いられたフッ化水素をそのまま用い  
15 ることもできるが、必要に応じてさらに追加することもできる。通常は、  
5 から 20 倍モルに設定される。

第二反応器からの生成ガス中には、目的物である 1, 1, 1, 3, 3-  
1, 1, 1, 3-テトラフルオロー-2-プロペン、1, 1, 1-トリフルオロー-3-クロロー-  
20 2-プロペン、1, 1, 1-トリフルオロー-3-クロロー-2-プロペンが存在  
しているが、これらは容易に蒸留によって分離でき、1, 1, 1, 3-  
テトラフルオロー-2-プロペン、1, 1, 1-トリフルオロー-3-クロ-  
ロ-2-プロペンは再び第二反応器に導入されるのがよい。

上記した各工程で用いられるフッ素化触媒は、その種類や製法につい  
ては特に限定されない。フッ素化触媒は、例えば、水酸化クロム(III)  
や 3 フッ化クロム(III) の水和物を熱処理したものをフッ化水素でフッ  
素化したフッ化酸化クロム；アルミナをフッ化水素でフッ素化したフッ

化アルミナ；Cr、Zn、Ti、V、Zr、Mo、Ge、Sn及びPbから選ばれる少なくとも1種の元素をフッ素化アルミナ等に担持した担持触媒；などである。

反応温度も特に限定されないが、100°C～400°C、更に好ましくは200°C～300°Cである。100°C未満では反応が進行し難く、また400°Cを超えると副生成物が増えて選択率が低下する傾向がある。また、第一反応器と第二反応器の反応温度はそれぞれに適切に決められ、同一でなくてよい。

反応温度が低すぎると、生産量に対して大きな設備が必要となり、またあまり高い温度は、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンと1, 1, 1, 3-テトラフルオロ-2-プロペンとの間に存在する平衡を1, 1, 1, 3-テトラフルオロ-2-プロペン側に傾けるので好ましくない。

反応圧力も特に限定されないが、常圧～20kg/cm<sup>2</sup>程度が好ましい。

それぞれの反応装置は、どのような形式のものであってもかまわない。本発明は気固接触反応であるので、通常、多管式固定床反応装置、または流動床反応装置が用いられるが、その他、移動床反応装置等も用いることができる。また、第一反応装置と第二反応装置にそれぞれ別の形式の反応装置を用いてよい。

図1には、本発明の製造方法を実施する際に使用可能な装置プラントの一例を示す。

なお、本発明の製造方法において、原料である1, 1, 1, 3, 3-ペンタクロロプロパンは四塩化炭素と塩化ビニルの付加反応により容易に得ることができる（Jurnal of Molecular Catalysis, Vol. 77, 51, 1 992 及び工業化学雑誌、72巻、7号、1526、1969）。

### 産業上の利用可能性

本発明の製造方法は、

気相で 1, 1, 1, 3, 3-ペンタクロロプロパンをフッ化水素と反

応させて 1, 1, 1-トリフルオロー-3-クロロー-2-プロペンを得る

5 第1工程と、次いで、気相で前記 1, 1, 1-トリフルオロー-3-ク  
ロロー-2-プロペンをフッ化水素と反応させて 1, 1, 1, 3, 3-ペ  
ンタフルオロプロパンを得る第2工程と

を有し、前記第1工程で得られた主として 1, 1, 1-トリフルオロー-

3-クロロー-2-プロペンを含む生成ガスを副生塩化水素の除去後に前

10 記第2工程へ供給するものであるから、この操作によって 1, 1, 1,  
3, 3-ペンタフルオロプロパンが選択率よく生成する。この結果、1,  
1, 1, 3, 3-ペンタクロロプロパンから、フッ素化工程のみで 1,  
1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンを収率よく経済的に製造する  
ことができる。

15 本発明の製造方法で得られた 1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロ  
パンは、オゾン層を破壊することがなく、HFC発泡剤、冷媒、噴射  
剤として産業上重要なものである。また、上記第1工程で生成する 1,  
1, 1-トリフルオロー-3-クロロー-2-プロペンは、トリフルオロブ  
ロビル基を有機化合物に導入するための医農薬中間体として有用である。

### 図面の簡単な説明

図1は本発明の製造方法を実施する装置の一例の概略フロー図である。

### 実施例

以下、本発明の実施例を説明する。

### 実施例1

第一反応器：

硝酸クロム水溶液からアンモニア水により沈殿させた水酸化クロムを加熱処理して、フッ素化触媒を得た。反応の前に、あらかじめフッ化水素を単独で通じ、触媒をフッ素化した。内径20mm、長さ 700mmのハスティロイC製反応管に触媒20gを充填し、窒素気流下で 250°Cに昇温した。

5 その後、窒素を止め、1, 1, 1, 3, 3-ペンタクロロプロパンを20cc/min、フッ化水素を 200cc/minの流速で導入した。生成ガスを水洗、乾燥後、ガスクロマトグラフィーにより組成分析したところ、下記の組成比の混合ガスが得られた。

10	1, 1, 1, 3-テトラフルオロー-2-プロパン	2.1%
	1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン	5.0%
	1, 1, 1-トリフルオロー-3-クロロー-2-プロパン	92.9%

第二反応器：

第一反応器からの生成ガスを水洗して塩化水素を取り除き、乾燥後に、上記の1, 1, 1-トリフルオロー-3-クロロプロパンを主成分とする反応混合物20cc/minをフッ化水素 200cc/minと同伴させて、同条件に設定した第二反応器に導入し、さらに反応させた。

生成ガスを水洗後、ガスクロマトグラフィーにより組成分析したところ、下記の組成比の混合ガスが得られた。

20	1, 1, 1, 3-テトラフルオロー-2-プロパン	23.4%
	1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン	52.3%
	1, 1, 1-トリフルオロー-3-クロロー-2-プロパン	24.3%

このように、本実施例の方法によって、原料である1, 1, 1, 3, 3-ペンタクロロプロパンから、フッ素化工程のみで目的とする1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンを選択率よく経済的に製造することができた。

実施例 2

触媒としてフッ素化したアルミナを用いた以外は実施例 1 と同じ方法で反応を行い、第二反応器からの生成ガスを水洗後、ガスクロマトグラフィーにより組成分析したところ、下記の組成比の混合ガスが得られた。

5	1, 1, 1, 3-テトラフルオロー-2-プロパン	22.9%
	1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン	51.8%
	1, 1, 1-トリフルオロー-3-クロロ-2-プロパン	25.3%
	このように、本実施例の方法によっても、原料である 1, 1, 1, 3, 3-ペンタクロロプロパンから、フッ素化工程のみで目的とする 1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンを選択率よく経済的に製造するこ	
10	とができた。	

実施例 3

実施例 1 に示した、触媒を充填した第一反応器の出口に S U S 製蒸留装置（第二反応器）を取付け、生成ガスを精留できるようにした。これに、1, 1, 1-トリフルオロー-3-クロロプロパン 20cc/min とフッ化水素 200cc/min を導入した。生成物は蒸留塔に導き、低沸点物として 1, 1, 1, 3-テトラフルオロプロパン、高沸点物として未反応の 1, 1, 1-トリフルオロー-3-クロロプロパン、過剰のフッ化水素を蒸留塔へリサイクルした。

蒸留塔内が安定化するに従い、フッ化水素の導入量を減少させ、反応系全体を、安定化させた。この時の第二反応器の出口ガスを一部サンプリングし、水洗後、ガスクロマトグラフィーで分析したところ、下記の組成比の混合ガスであることがわかった。

1, 1, 1, 3-テトラフルオロプロパン	28.6%
1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン	61.3%

1, 1, 1-トリフルオロー-8-クロロー-2-プロパン 10.1%

蒸留塔の中段出口より得られたガスを水洗後、ガスクロマトグラフィーで分析したところ、下記の組成比の混合ガスが得られた。

1, 1, 1, 3-テトラフルオロプロパン 1.6%

5 1, 1, 1, 8, 8-ペンタフルオロプロパン 98.4%

生成ガスを一定時間捕集したところ収率は97%であった。

このように、本実施例の方法によって、第二反応器の生成物をリサイクルしても目的とする 1, 1, 1, 3, 8-ペンタフルオロプロパンを選択率よく経済的に製造することができた。

10

15

20

## 請求の範囲

## 1.

5 気相で 1, 1, 1, 3, 3-ペンタクロロプロパンをフッ化水素と反応させて主として 1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペ

ンを得る第 1 工程と、

次いで、前記第 1 工程で得られたガスから塩化水素を除去した後に気相でフッ化水素と反応させて 1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロ

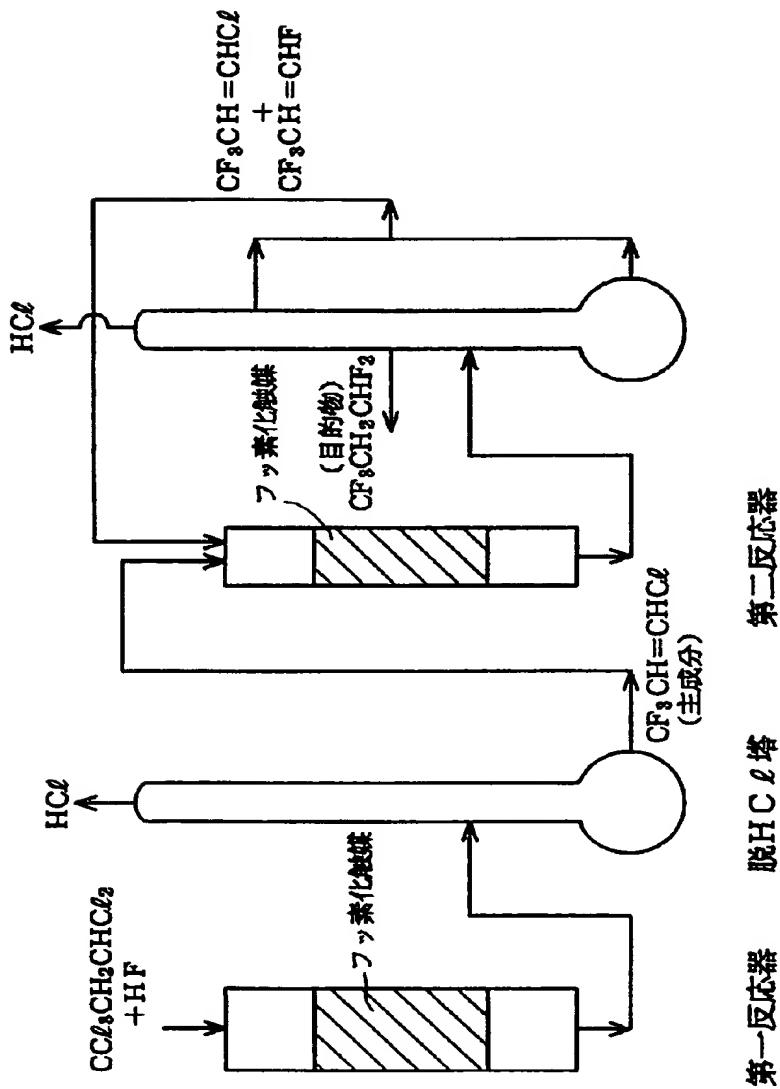
パンを得る第 2 工程と

を有する、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンの製造方法。

10 2. 第 2 工程で得られたガスから 1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンを回収しあつ塩化水素を除去し、主として 1, 1, 1, 3-テトラフルオロ-2-プロペン及び 1, 1, 1-トリフルオロ-3-クロロ-2-プロペンからなる残ガスを前記第 2 工程にリサイクルする第 3 工程を更に有する、請求の範囲の第 1 項に記載した製造方法。

15 3. 第 1 工程及び第 2 工程での各反応をフッ素化触媒の存在下に行う、請求の範囲第 1 項又は第 2 項に記載した製造方法。

図 1

第一反応器 脱  $\text{HCl}$  塔 第二反応器

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/02942

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl<sup>6</sup> C07C19/08, 17/18, 17/21, 17/25, 21/18, B01J23/26, 27/125

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl<sup>6</sup> C07C19/08, 17/18, 17/21, 17/25, 21/18, B01J23/26, 27/125

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PA	JP, 8-239334, A (Central Glass Co., Ltd.), September 17, 1996 (17. 09. 96) & EP, 729932, A1	1 - 3
PA	JP, 8-73385, A (AG Technology Co., Ltd.), March 19, 1996 (19. 03. 96) & EP, 690038, A1	1 - 3

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

- \* Special categories of cited documents:
  - "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
  - "E" earlier document but published on or after the international filing date
  - "L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
  - "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
  - "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
December 24, 1996 (24. 12. 96)Date of mailing of the international search report  
January 8, 1997 (08. 01. 97)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office  
Facsimile No.Authorized officer  
Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int. C1' C07C19/08, 17/18, 17/21, 17/25, 21/18, B01J23/26, 27/  
 125

B. 調査を行った分野  
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
 Int. C1' C07C19/08, 17/18, 17/21, 17/25, 21/18, B01J23/26, 27/  
 125

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリーエ	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PA	JP, 8-239334, A (セントラル硝子株式会社) 17. 9月. 1996 (1 7. 09. 96) & EP, 729932, A1	1-3
PA	JP, 8-73385, A (エイ・ジー・テクノロジー株式会社) 19. 3月. 19 96 (19. 03. 96) & EP, 690038, A1	1-3

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリ

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す  
もの  
 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたも  
の  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行  
日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する  
文献 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって  
て出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理  
論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明  
の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以  
上の文献との、当業者にとって自明である組合せに  
よって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24. 12. 96

国際調査報告の発送日

08.01.97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

印

4H 7106

佐藤 修

電話番号 03-3581-1101 内線 3445